

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-074048**

(43)Date of publication of application : **04.04.1987**

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C21D 6/00
C22C 38/00
H01F 1/08

(21)Application number : **60-216047** (71)Applicant : **SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD**

(22)Date of filing : **27.09.1985** (72)Inventor : **HIROZAWA SATORU
FUJIMURA SETSUO
SAGAWA MASATO
YAMAMOTO HITOSHI
MATSUURA YUTAKA**

(54) PERMANENT MAGNET MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a high-efficiency permanent magnet material in which deterioration in magnetic properties is prevented, by applying grinding work to a sintered magnet body composed mainly of rare earth elements, B and Fe, by allowing a thin-film layer of rare earth elements to adhere to the above and then by subjecting the coated material to heat treatment.

CONSTITUTION: The sintered magnet body composed mainly of, by atom, 12W20% R (one or more elements among Nd, Pr, Dy, Ho and Tb or further one or more elements among La, Ce, Sm, Gd, Er, Du, Tm, Yb, Lu and Y), 4W20% B and 65W81% Fe and having a main phase consisting of tetragonal crystal is formed. This magnet body is cut off and subjected to grinding work and then the thin-film layer of R' (one or more elements among Nd, Pr, Dy, Ho and Tb) is allowed to adhere to the surface to be ground by a sputtering method, etc. Subsequently, heat treatment is applied to the above material in vacuum or in an inert atmosphere at 400W900° C for 5minW3hr, by which a layer deteriorated by working is formed into a reformed layer. In this way, high-efficiency permanent magnet material of \leq about 1.0mm thick can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-74048

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)4月4日

C 22 C 38/00

3 0 3

D-7147-4K

C 21 D 6/00

B-7730-4K

C 22 C 38/00

3 0 4

7147-4K ※審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑬ 発明の名称 永久磁石材料及びその製造方法

⑭ 特 願 昭60-216047

⑮ 出 願 昭60(1985)9月27日

⑯ 発 明 者 広 沢 哲 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑰ 発 明 者 藤 村 節 夫 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑱ 発 明 者 佐 川 真 人 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉑ 発 明 者 山 本 日 登 志 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉒ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

㉓ 代 理 人 弁理士 押田 良久

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石材料及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 R (RはNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, Yのうち少なくとも1種からなる) 12%~20原子%、

B 4原子%~20原子%、

Fe 65原子%~81原子%を主成分とし、主相が正

方晶相からなる焼結磁石体の被研削加工面に、R⁻薄膜層(R⁻はNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種)を被着して、該被研削加工面に改質層を有することを特徴とする永久磁石材料。

2 R (RはNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, Yのうち少なくとも1種からなる) 12%~20原子%、

B 4原子%~20原子%、

Fe 65原子%~81原子%を主成分とし、主相が正

方晶相からなる焼結磁石体を研削加工後、該被研削加工面に、R⁻薄膜層(R⁻はNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種)を被着し、さらに真空あるいは不活性雰囲気中で、400℃~900℃、

5分~3時間の熱処理を施して、該被研削加工面の加工変質層を改質層となしたことを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、焼結永久磁石表面の研削加工等に伴う磁石特性の劣化を防止したFe-B-R系永久磁石に係り、特に、厚みが1.0mm以下の高性能永久磁石材料及びその製造方法に関する。

背景技術

現在の代表的な永久磁石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。この希土類コバルト磁石は、磁気特性が格段にすぐれているため、多種用途に利用されているが、主成分のSm, Coは共に資源的に不足し、かつ高価であり、今後長期間にわたって、安定して多量に

供給されることは困難である。

そのため、磁気特性がすぐれ、かつ安価で、さらに資源的に豊富で、今後の安定供給が可能な組成元素からなる永久磁石材料が切望されてきた。

本出願人は先に、高価なSmやCoを含有しない新しい高性能永久磁石としてFe-B-R系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)永久磁石を提案した(特開昭59-46008号、特開昭59-64733号、特開昭59-89401号、特開昭59-132104号)。この永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、Feを主成分として20MG0₀以上の極めて高いエネルギー積を示す、すぐれた永久磁石である。

最近、磁気回路の高性能化、小形化に伴ない、Fe-B-R系永久磁石材料が益々注目され、さらに、厚みが1.0mm以下の小物あるいは薄物用Fe-B-R系永久磁石材料が要望されてきた。

かかる用途の永久磁石材料を製造するには、成形焼結した小物あるいは極薄物の焼結磁石体を、その表面の凹凸や歪みを除去するため、あるいは

因しており、研磨された焼結磁石表面を、Kerr効果を用いた光学顕微鏡で、磁区の反転機構を詳細に調べると、磁石体表面の磁化反転が磁石体内部の保磁力の1/2以下の非常に低い磁界で起り、焼結磁石体の加工された表面第1層の結晶群の保磁力が低い理由は、高保磁力を出現するために必要な最適の体心立方晶構造を有する金属相(以下、体心立方相という)が存在しないためであることを知見した。

発明者が始めて発見した高保磁力を出現させる体心立方相を、加工された焼結磁石体表面の結晶群上に、最適の厚みでかつ特殊な体心立方相構造を有する粒界相として設けることは、通常の方法では容易ではないが、厚み15 μ m以下のNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種を主成分とする薄膜層を形成し、その後真空あるいは不活性雰囲気中で特定の熱処理を施すことにより、該焼結体の被研削加工面の保磁力の低い結晶粒からなる変質層及び格子欠陥を、前記薄膜層と変質層との拡散反応で改質層となし、Fe-B-R系永久磁石材料の

特開昭62-74048 (2)

表面酸化層を除去するため、さらには磁気回路に組込むために、磁石体の全面あるいは所要表面を切削加工する必要があり、加工には外周刃切断機、内周刃切断機、表面研削機、センタレスグラインダー、ラッピングマシン等が使用される。

しかしながら、上記装置にてFe-B-R系永久磁石材料(15.5Nd 7.5B 77Fe)を研削加工すると、例えば、厚み20mmより1mm以下の製品厚みに加工すると、第1図の曲線bに示す如く、各磁気特性が劣化する問題があった。

発明の目的

この発明は、希土類・ボロン・鉄を主成分とする新規な永久磁石材料において、特に小物あるいは極薄物用の焼結磁石体の切削加工に伴う磁気特性の劣化を防止した永久磁石材料及びその製造方法を目的としている。

発明の構成と効果

発明者らは、Fe-B-R系永久磁石材料の保磁力について種々検討した結果、前記磁石体の保磁力の大小は、結晶粒内よりも粒界構造の差異に基

保磁力並びに減磁曲線の角型性を、改善向上させ得ることを知見し、この発明を完成したものである。

すなわち、この発明は、

R(RはNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種からなる)

12%~20原子%、

B 4原子%~20原子%、

Fe 65原子%~81原子%を主成分とし、主相が正方晶相からなる焼結磁石体の被研削加工面に、

R'薄膜層(R'はNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種)を被覆して、該被研削加工面に改質層を有することを特徴とする永久磁石材料である。

さらに、前記の主相が正方晶相からなる焼結磁石体の被研削加工面に、R'薄膜層(R'はNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種)を被覆し、さらに真空あるいは不活性雰囲気中で、400℃~900℃、5分~3時間の熱処理を施して、該被研

削加工面の加工変質層を改質層となしたことを特徴とする永久磁石材料の製造方法である。

また、この発明の永久磁石材料は、平均結晶粒径が $1\sim 80\mu\text{m}$ の範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で $1\%\sim 50\%$ の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする。

したがって、この発明は、RとしてNdあるいはさらにPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を主に用い、Fe、B、R、を主成分とすることにより、 20MG Oe 以上の極めて高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保磁力を有し、かつ研削加工による磁気特性の劣化を防止したFe-B-R系永久磁石材料を安価に得ることができる。

すなわち、この発明により、Fe-B-R系永久磁石材料（ $15.5\text{Nd } 7.5\text{B } 77\text{Fe}$ ）の研削加工において、例えば、被研削加工面にNd蒸着層を設けて変質層を改質層にすることにより、厚み 20mm より 1mm 以下の製品厚みに加工しても、第1図の曲線aに示す如く、Nd蒸着層を設けない比較例（曲線b）

界面での拡散反応が不十分で、上記効果が得られず、また、 900°C を越えると薄膜層が酸化しやすく、磁石特性改善効果がなくなるため好ましくなく、加熱時間も5分未満では、界面での拡散反応が不十分で、磁石特性の改善効果が少なく、また、3時間を越えると、薄膜層の酸化により磁石特性の改善効果が得られないため好ましくない。

また、前記熱処理は、薄膜形成後に少なくとも1回施すことにより、所要の効果をj得ることができるが、必要に応じて多段熱処理とするのもよい。

永久磁石の成分限定理由

この発明の永久磁石に用いる希土類元素Rは、組成の12原子% ~ 20 原子%を占めるが、Nd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。

また、通常Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物（ミッシュメタル、ジウム等）を入手上の便宜等の理由により用いることができる。

に対して、各磁気特性が改善され、研削加工に伴う磁石特性の劣化を防止する効果がある。

この発明において、焼結磁石体の被研削加工表面に、R'（R'はNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種）を主成分とする薄膜層を被着させるには、真空蒸着、イオンスパッタリング、イオンプレーティング、イオン蒸着薄膜形成法（IVD）、プラズマ蒸着薄膜形成法（EVD）等の薄膜形成方法が適宜選定利用できる。また、薄膜層の厚みは、 $15\mu\text{m}$ を越えると該蒸着層の剥離あるいは機械的強度の低下を招来して好ましくなく、 $15\mu\text{m}$ 以下の厚みとする。

また、この発明において、厚み $15\mu\text{m}$ 以下のNd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種を主成分とする薄膜層を形成し、その後真空あるいは不活性雰囲気中で熱処理を施すが、熱処理条件は、真空あるいは不活性雰囲気中、 $400^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 、5分 ~ 3 時間の熱処理を、少なくとも1回施す必要があり、熱処理により前記薄膜層と変質層との拡散反応で改質層となる。しかし、 400°C 未満では、

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避免の不純物を含有するものでも差支えない。

Rは、新規な上記系永久磁石材料における、必須元素であって、12原子%未満では、結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織が析出するため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、20原子%を越えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、希土類元素は、12原子% ~ 20 原子%の範囲とする。

Bは、この発明による永久磁石材料における、必須元素であって、4原子%未満では、菱面体構造が主相となり、高い保磁力（iHc）は得られず、20原子%を越えると、Bリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、4原子% ~ 20 原子%の範囲とする。

Feは、新規な上記系永久磁石において、必須元素であり、65原子%未満では残留磁束密度（Br）

が低下し、81原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは65原子%~81原子%の含有とする。

また、この発明による永久磁石材料において、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20%を越えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。Coの原子比率がFeとCoの合計量で5%~15%の場合は、(Br)は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るためには好ましい。

また、この発明による永久磁石は、R、B、Feの他、工業的生産上不可避的不純物の存在を許容できるが、Bの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%以下のP、2.5原子%以下のS、3.5原子%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記添加元素のうち少なくとも1種は、R-B-Fe系永久磁石に対してその保磁力、減磁

型することにより磁氣的異方性磁石が得られ、また、無磁界中でプレス成型することにより、磁氣的等方性磁石を得ることができる。

この発明による永久磁石は、保磁力 $iH_c \geq 1 \text{ kOe}$ 、残留磁束密度 $Br > 4 \text{ kG}$ 、を示し、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ は、好ましい組成範囲では、 $(BH)_{\max} \geq 20 \text{ MGOe}$ を示し、最大値は 25 MGOe 以上に達する。

また、この発明永久磁石用合金粉末のRの主成分がその50%以上をNd及びPrを主とする軽希土類金属が占める場合で、R12原子%~15原子%、B6原子%~9原子%、Fe78原子%~80原子%の組成範囲のとき、 $(BH)_{\max} 35 \text{ MGOe}$ 以上のすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属がNdの場合には、その最大値が 42 MGOe 以上に達する。

実施例

実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン合金、純度99.7%以上のNdを使用し、これらを配合後高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄

特開昭62-74048 (4)

曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。

9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、
9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、
8.0原子%以下のHf、5.0原子%以下のBi、
9.5原子%以下のNb、9.5原子%以下のTa、
9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、
2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、
3.5原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、
9.0原子%以下のNi、9.0原子%以下のSi、
1.1原子%以下のZn、5.5原子%以下のHf、

のうち少なくとも1種を添加含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子%以下の含有させることにより、永久磁石の高保磁力化が可能になる。

結晶相は主相が正方晶であることが、微細で均一な合金粉末より、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに不可欠である。

また、この発明の永久磁石は、磁場中プレス成

造し、 $15 \text{ Nd } 11 \text{ B } 74 \text{ Fe}$ なる組成の鑄塊を得た。

その後このインゴットを、スタンプミルにより粗粉碎し、次にボールミルにより微粉碎し、平均粒度 $3.0 \mu\text{m}$ の微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、 20 kOe の磁界中で配向し、磁界に平行方向に、 1.5 t/cm^2 の圧力で成形した。

得られた成形体を、 1100°C 、1時間、Ar雰囲気中、の条件で焼結し、長さ 20 mm ×幅 10 mm ×厚み 10 mm 寸法の焼結体を得た。

そして焼結体より、磁石の配向方向に垂直な方向を面内に含むように、長さ 20 mm ×幅 5 mm ×厚み 0.15 mm 寸法の試験片に切出し、さらに同方向に研磨して、厚みを減少させて、鏡面を有する $100 \mu\text{m}$ 厚みの薄板試験片を得た。

真空度 $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空容器に、まず、上記薄板試験片を陰極、シャッタ板を陽極として、該試験片面をプレスバツタで清浄化したのち、該薄板試験片を陽極として装入配置し、Ta金属を陰極ターゲット材として、3時間のスパッタリングを

施し、試験片両面に約 $3\mu\text{m}$ 厚みの Tb 薄膜層を被着させた。

さらに真空中で、 630°C 、1時間の熱処理を施して、被研削加工面に Tb 薄膜層を形成したこの発明による永久磁石（本発明1）を作製した。

また、上記の薄板試験片に Tb 薄膜層を設けることなく直ちに同条件の熱処理施した比較永久磁石（比較例2）を作製した。

さらに、上記の薄板試験片に Tb 薄膜層を設けたのち、熱処理を施さない比較永久磁石（比較例3）を作製した。

得られた各永久磁石材料の B_r 、 iH_c 及び $(BH)_{\text{max}}$ 値を、振動試料型磁力計（VSM）を用いて開回路で測定し、測定結果を第1表に示し、また、測定した $I-H$ ループを第2図に示す。

実施例2

実施例1の焼結体より、磁石の配向方向に垂直な方向を面内に含むように、長さ $20\text{mm} \times$ 幅 $5\text{mm} \times$ 厚み 0.15mm 寸法の試験片に切出し、さらに同方向に研磨して、厚みを減少させて、鏡面を有する

また、測定した $I-H$ ループを第3図に示す。

実施例3

実施例1の焼結体より、磁石の配向方向に平行な方向が面と垂直になるように、長さ $20\text{mm} \times$ 幅 $5\text{mm} \times$ 厚み 0.15mm 寸法の試験片に切出し、さらに同方向に研磨して、厚みを減少させて、鏡面を有する $100\mu\text{m}$ 厚みの薄板試験片を得た。

真空度 5×10^{-6} Torr の真空容器に、まず、上記薄板試験片を陰極、シャッタ板を陽極として、該試験片面をプレスバタで清浄化したのち、該薄板試験片を陽極として装入配置し、D₉金属を陰極ターゲット材として、3時間のスパッタリングを施し、試験片両面に約 $3\mu\text{m}$ 厚みの D₉ 薄膜層を被着させた。さらに真空中で、 630°C 、1時間の熱処理を施して、被研削加工面に D₉ 薄膜層を形成したこの発明による永久磁石を作製した（本発明7）。

また、同様にプレスバタしたのち、真空度 5×10^{-6} Torr の真空容器に、上記薄板試験片を陽極として装入配置し、H₀金属を陰極ターゲット材として、3時間のスパッタリングを施し、試験片両

$100\mu\text{m}$ 厚みの薄板試験片を得た。

真空度 5×10^{-6} Torr の真空容器に、まず、上記薄板試験片を陰極、シャッタ板を陽極として、該試験片面をプレスバタで清浄化したのち、該薄板試験片を陽極として装入配置し、Tb金属を陰極ターゲット材として、3時間のスパッタリングを施し、試験片両面に約 $3\mu\text{m}$ 厚みの Tb 薄膜層を被着させた。

さらに真空中で、 630°C 、1時間の熱処理を施して、被研削加工面に Tb 薄膜層を形成したこの発明による永久磁石（本発明4）を作製した。

また、上記の薄板試験片に Tb 薄膜層を設けることなく直ちに同条件の熱処理施した比較永久磁石（比較例5）を作製した。

さらに、上記の薄板試験片に Tb 薄膜層を設けたのち、熱処理を施さない比較永久磁石（比較例6）を作製した。

得られた各永久磁石材料の B_r 、 iH_c 及び $(BH)_{\text{max}}$ 値を、振動試料型磁力計（VSM）を用いて開回路で測定し、測定結果を第2表に示し、

面に約 $3\mu\text{m}$ 厚みの H₀ 薄膜層を被着させた。さらに真空中で、 630°C 、1時間の熱処理を施して、被研削加工面に H₀ 薄膜層を形成したこの発明による永久磁石を作製した（本発明8）。

また、上記の薄板試験片に薄膜層を設けることなく直ちに同条件の熱処理施した比較永久磁石（比較例9）を作製した。

得られた各永久磁石材料の B_r 、 iH_c 及び $(BH)_{\text{max}}$ 値を、振動試料型磁力計（VSM）を用いて開回路で測定し、測定結果を第3表に示す。

以下余白

特開昭62-74048 (6)

第1表

	密度 g/cm ³	4πIs (kG)	Br (kG)	(BH)max MG Oe	iHc kOe
本発明1	7.39	11.6	11.0	24.2	10.5
比較例2	7.39	11.6	10.3	15.8	6.3
比較例3	7.39	11.6	10.2	13.0	5.6

第2表

	密度 g/cm ³	4πIs (kG)	Br (kG)	(BH)max MG Oe	iHc kOe
本発明4	7.39	11.6	11.3	25.4	10.3
比較例5	7.39	11.6	11.2	9.3	7.4
比較例6	7.39	11.6	11.2	6.8	3.7

第3表

	密度 g/cm ³	4πIs (kG)	Br (kG)	(BH)max MG Oe	iHc kOe
本発明7	7.39	11.6	11.0	22.2	9.4
本発明8	7.39	11.6	10.8	20.1	8.0
比較例9	7.39	11.6	10.1	15.4	6.2

4. 図面の簡単な説明

第1図は永久磁石材料試験片厚みとBr、

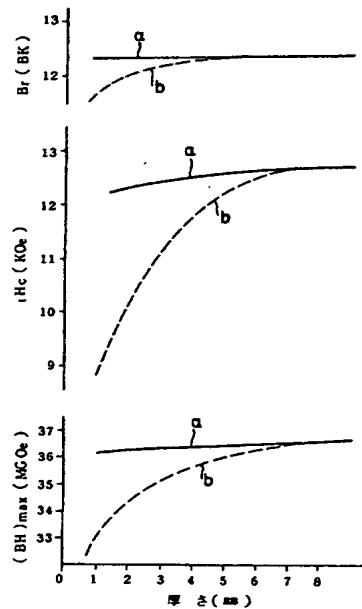
iHc及び(BH)maxとの関係を示すグラフである。第2図と第3図は永久磁石材料のI-Hループ図である。

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押田良久

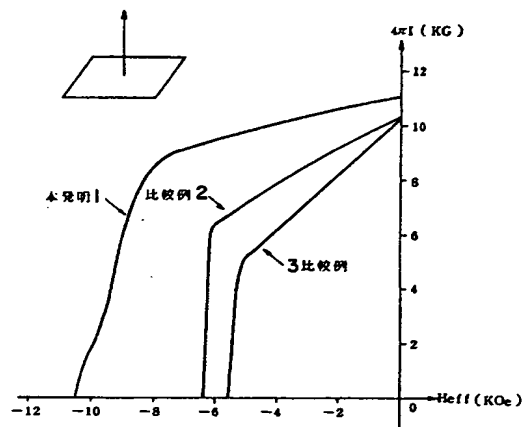


第1図

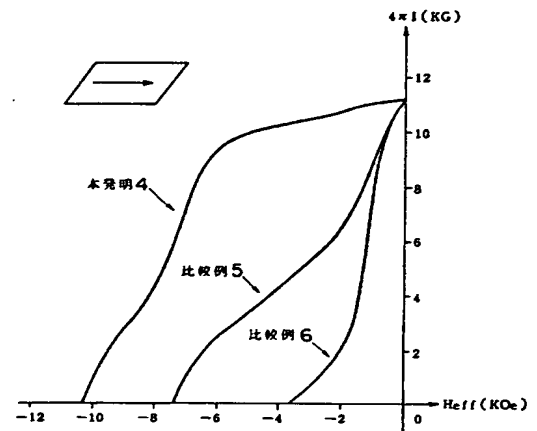


特開昭62-74048 (7)

第2図



第3図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁴

H 01 F 1/08

識別記号

庁内整理番号

7354-5E

⑦発明者 松 浦

裕

大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内